

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-021746

(43)Date of publication of application : 08.02.1983

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
G03G 5/04
// C07D209/14
C07D209/60

(21)Application number : 56-120454

(71)Applicant : CANON INC
COPYER CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1981

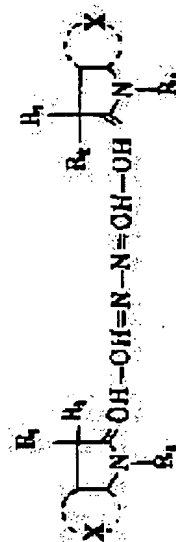
(72)Inventor : SAKAI KIYOSHI
MABUCHI MINORU
ISHIKAWA SHOZO
KITAHAHARA MAKOTO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high sensitivity and to prevent an increase in light part potential and a decrease in dark part potential even if charging and exposure are repeated, by forming a photosensitive layer contg. a hydrazone compound as a novel org. photoconductive substance.

CONSTITUTION: A soln. is prepared by dissolving a hydrazone compound represented by the general formula (where X is a group of atoms required to complete an optionally substituted benzene ring or an optionally substituted naphthalene ring, and each of R₁, R₂, and R₃ is optionally substituted alkyl, optionally substituted aralkyl or optionally substituted aryl) and a binder such as polyester resin or polycarbonate in a suitable solvent. The soln. is applied and dried to form a charge transferring layer. By successively laminating an electrically conductive layer, a charge generating layer and the charge transferring layer in consideration of physical strength and chargeability, an electrophotographic receptor is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-21746

⑤ Int. Cl.³
G 03 G 5/06
5/04
// C 07 D 209/14
209/60

識別記号
1 0 3
1 1 5

庁内整理番号
6773-2H
6773-2H
6807-4C
6807-4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 電子写真感光体

⑮ 特 願 昭56-120454

⑯ 出 願 昭56(1981)7月31日

⑰ 発 明 者 酒井清志

三鷹市下連雀6丁目3番3号コ
ピア株式会社内

⑱ 発 明 者 馬淵稔

三鷹市下連雀6丁目3番3号コ
ピア株式会社内

⑲ 発 明 者 石川昌三

⑰ 発 明 者 北原良

三鷹市下連雀6丁目3番3号コ
ピア株式会社内

⑱ 出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号

⑲ 出 願 人 コピア株式会社

三鷹市下連雀6丁目3番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

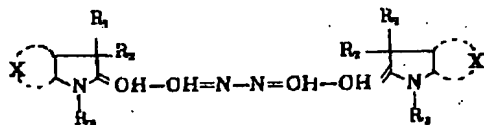
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも
1種を含有する層を有することを特徴とする電
子写真感光体。

一般式(I)



(式中、Xは置換もしくは未置換のベンゼン
環または置換もしくは未置換のナフタレン環を
完成するのに必要な原子群を示す。R₁、R₂および
R₃は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換
もしくは未置換のアラルキル基または置換もし
くは未置換のアリール基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳細

にはヒドラゾン系化合物から成る新規な有機光
導電性物質を含有する感光層を有する電子写真
用感光体に関するものである。

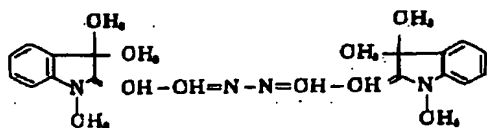
従来、電子写真感光体で用いる光導電材料と
して、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛など
の無機光導電性材料が知られている。これらの
光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で
適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸
散が少ないことあるいは光照射によつて速かに
電荷を逸散できるなどの利点をもっている反面、
各種の欠点を有している。例えば、セレン系感
光体では、温度、湿度、ごみ、圧力などの要因
で容易に結晶化が進み、特に雰囲気温度が40
℃を超えると結晶化が著しくなり、帯電性の低
下や画像に白点が発生するといった欠点があ
る。また、セレン系感光体や硫化カドミウム
系感光体は、多量の経時の使用において安定
した感度と耐久性が得られない欠点がある。

また、酸化亜鉛系感光体は、ローズベンガル
に代表される増感色素による増感効果を必要と

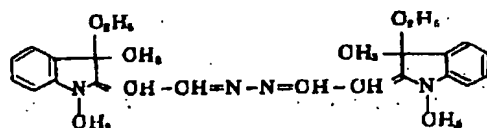
の具体例を下記に列挙する。

化合物例

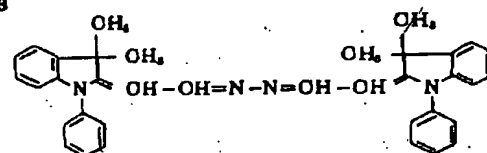
H-1



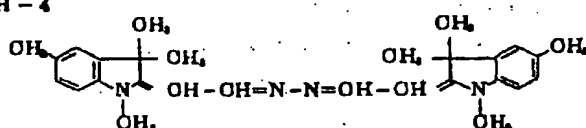
H-2



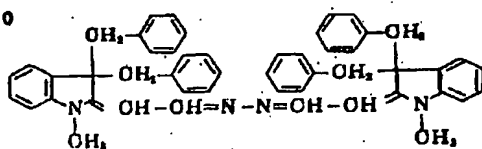
H-3



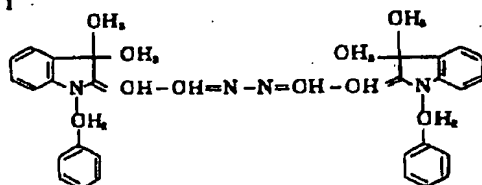
H-4



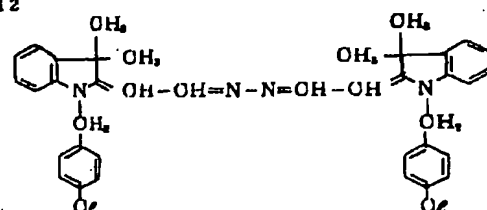
H-10



H-11



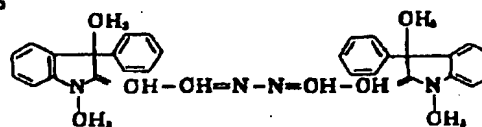
H-12



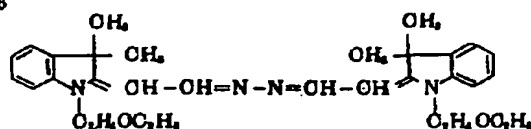
これらの化合物は、1種または2種以上組合せて用いることができる。

これらの一般式(1)で示されるヒドラゾン系化

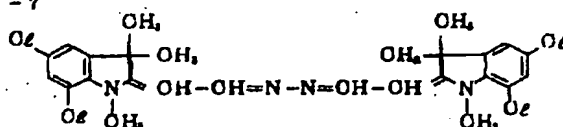
H-5



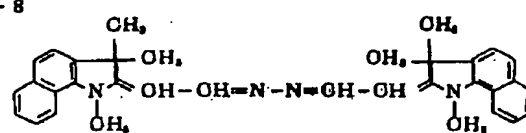
H-6



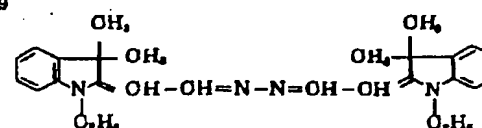
H-7



H-8

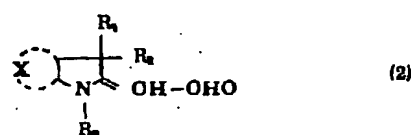


H-9



合物は、

一般式



(式中X, R₁, R₂およびR₃は前と同じ意味を有する。)で示されるアルデヒドとヒドラジンを用いて常法により合成することができる。

次に本発明に用いられるヒドラゾン系化合物について合成例で具体的に説明する。

合成例(前記例示化合物H-1の合成)

300ml三口フラスコに一般式(2)においてXがベンゼン環を完成するために必要な原子群を、R₁, R₂およびR₃がそれぞれメチル基であるアルデヒド10.00g(0.050モル)とエタノール100mlと酢酸20mlを加え溶解した。次に、この溶液にヒドラジンハイドラート(80%)1.57g(0.025モル)をエタノール20mlで希釈した液を滴下し、室温で30分間攪拌し反応した。

反応液を3ℓの水中に注加し、炭酸ソーダで中和した。得られた沈澱を分別乾燥しアセトンにより再結晶を繰り返し融点198.0~199.0℃の黄色針状結晶3.69g(アルデヒドベース収率37%)を得た。

元素分析	分子式	$C_{11}H_{10}N_2$
	計算値	分析値
O	78.34%	78.24%
H	7.60%	7.66%
N	14.06%	14.01%

本発明に用いられる他のヒドラゾン系化合物も同様に合成することができる。

一般式(I)で示されるヒドラゾン系化合物を含有する電子写真感光体としては、有機光導電物質を用いたいずれのタイプの電子写真感光体にも適用できるが好ましいタイプとしては

- 1) 電子供与性物質と電子受容性物質との組合せにより電荷移動錯体を形成したもの。
- 2) 有機光導電体に染料を添加して増感したもの。

繰返し使用するタイプの電子写真感光体においては主として物理強度の面から、場合によつては帯電性の面から、導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層することが好ましい。

本発明で用いる電荷輸送層は、前記一般式(I)で示されるヒドラゾン系化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えば、ポリスルホン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂などを挙げることができ、特にポリエステル樹脂、ポリカーボネートが好ましいものである。また、ポリ-N-ビニルカルバゾールの様に、それ自身電荷輸送能力をもつ光導電性ポリマーをバインダーとしても使用することができる。

- 3) 正孔マトリックスに顔料分散したもの。
- 4) 電荷発生層と電荷輸送層に機能分離したもの。
- 5) 染料と樹脂とから成る共晶錯体と有機光導電体を主成分とするもの。
- 6) 電荷移動錯体中に有機なはいし無機の電荷発生材料を添加したもの。

等があり、中でも3)~6)が望ましいタイプである。更に4)タイプの感光体とした場合、つまり電荷発生層と電荷輸送層の二層に機能分離した感光体の電荷輸送層に用いる電荷輸送材料として一般式(I)で示されるヒドラゾン系化合物を使用した場合、特に感光体の感度が良くなり残留電位も低い。又この場合繰返し使用時における感度の低下残留電位の上昇も実用上無視しうる程度に抑えることができる。そこで4)タイプの感光体について詳しく述べる。

層構成としては導電層、電荷発生層、電荷輸送層が必須であり、電荷発生層は電荷輸送層の上部あるいは下部のいずれであつても良いが、

この結着剤と電荷輸送化合物との配合割合は、結着剤100重量部当り電荷輸送化合物を10~500重量とすることが好ましい。この電荷輸送層の厚さは、2~100ミクロン、好ましくは5~30ミクロンである。また、電荷輸送層を設ける時に用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ヒードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法などの通常の方法を用いることができる。

また、本発明の電荷輸送層を形成させる際に用いる溶剤としては、多数の有用な有機溶剤を包含している。代表的なものとして、例えばベンゼン、ナフタリン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼンなどの芳香族系炭化水素類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンなどのハロゲン化脂肪族系炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどの環状若

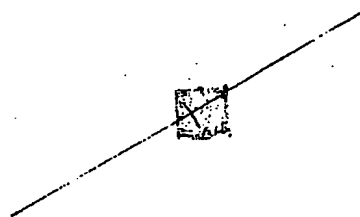
しくは直鎖状のエーテル類など、あるいはこれらの混合溶剤を挙げることができる。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含ませることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、O-ターフェニル、P-ターフェニル、ジブチルфтаレート、ジメチルグリコールфтаレート、ジオクチルфтаレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類、シリコンオイル、シリコンゴムあるいはジブチルヒドロキシルエン、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、α-トコフェロール、2-tert-オクチル-5-クロロハイドロキノン、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノンなどのフェノール性化合物類などを挙げることができる。

電荷発生層に用いる電荷発生材料としては光を吸収し極めて高い効率で電荷担体を発生する

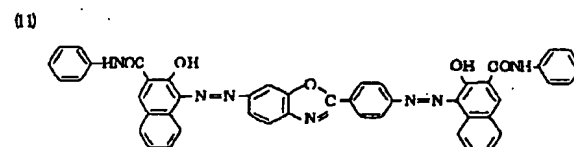
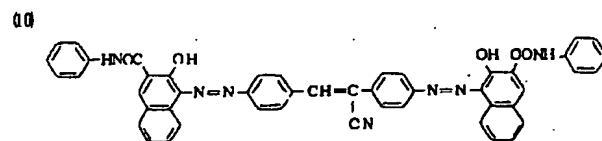
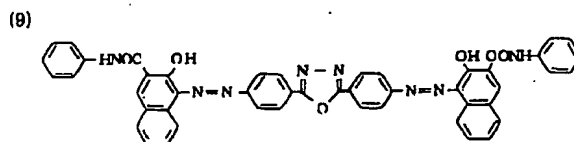
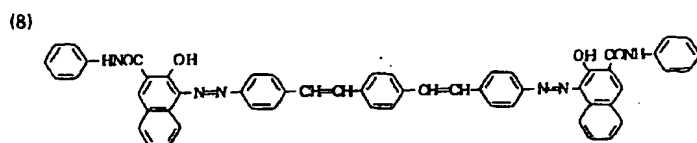
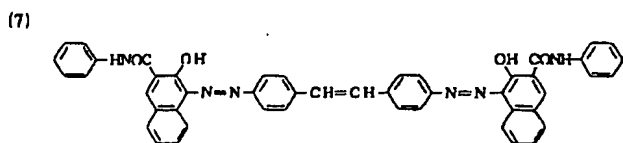
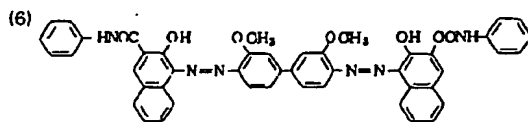
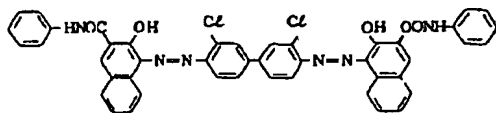
材料であればいずれの材料であつても使用することができ、好ましい材料としてはセレン、セレン・テルル、セレン・ヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機物質やピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、ペリレン系染料、インジゴ系染料、チオインジゴ系染料、ヤナグリドン系染料、スクアリック酸染料、アゾ系染料、多環キノン系染料等の有機物質があげられる。電荷発生層の膜厚は5μ以下好ましくは0.05~3μが望ましい。

本発明で用いる電荷発生物質の代表例を下記に示す。

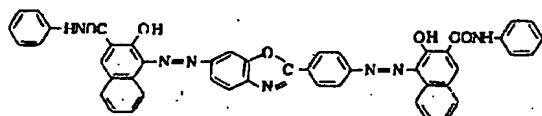


電荷発生物質

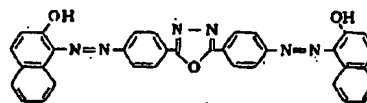
- (1) アモルファスシリコン
- (2) セレン-テルル
- (3) セレン-ヒ素
- (4) 硫化カドミウム
- (5)



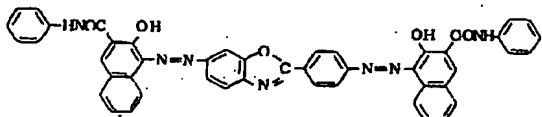
02



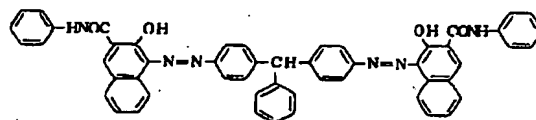
06



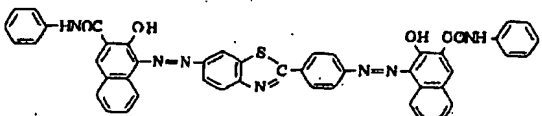
03



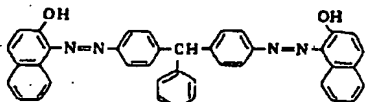
07



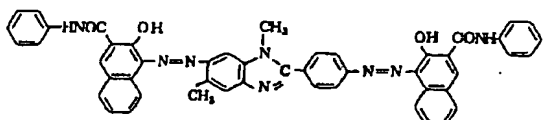
04



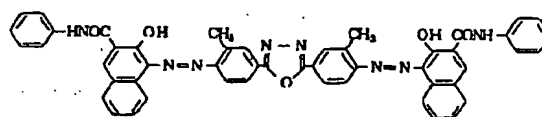
08



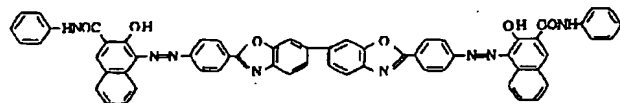
05



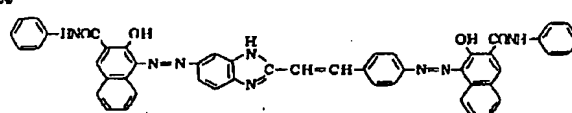
09



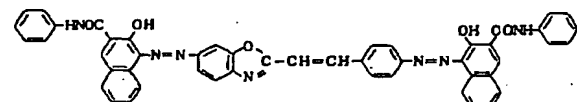
20



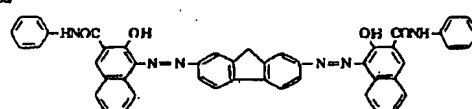
24



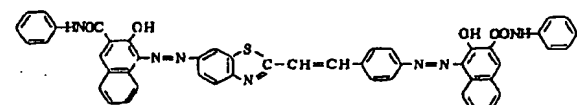
21



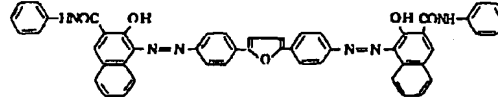
25



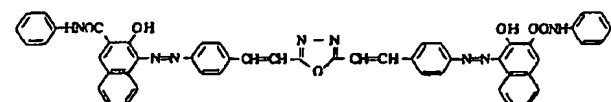
22



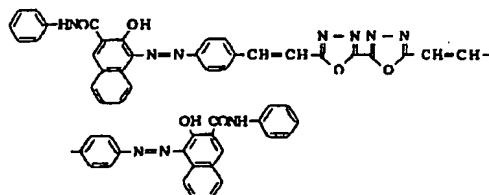
26

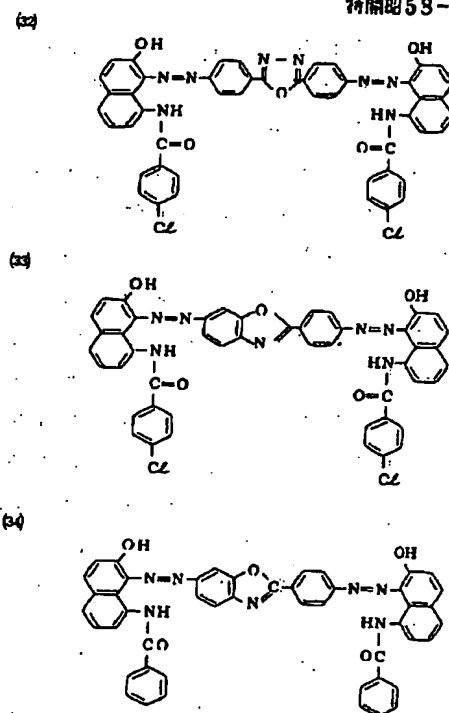
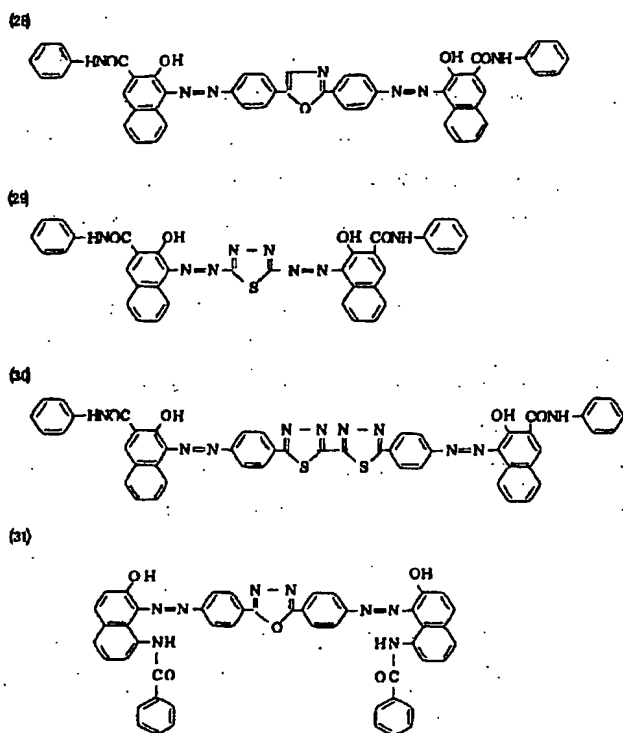


23



27





これらの顔料は、1種または2種以上組合せて用いることができる。また、これらの顔料の結晶型は、 α 型、 β 型あるいはその他の何れのものであつてもよいが、特に β 型が好ましい。

本発明においては、前述の顔料を用いて電荷発生層を形成させる際、前述の顔料を真空蒸着、スパッタリング、グロー放電などによつて、その顔料の層を形成することができる。また、適当な結着剤に前述の顔料を分散させ、この分散液を適当な塗布方法によつて塗布して層を形成することができる。その他、バインダー・フリーにして前述の顔料の層を形成することもできる。前述の顔料を分散させる際には、ボールミル、アトライターなどを用いた公知の方法により分散でき、粒子サイズを5ミクロン以下、好ましくは2ミクロン以下、最適には0.5ミクロン以下とすることが望ましい。また、前述の顔料をエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N

ーアミノエチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、トリジメチルアミノメチルフェノールなどのアミン系溶剤に溶かして塗布することもできる。塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法などの通常の方法を用いることができる。

本発明で用いる電荷発生層の膜厚は、5ミクロン以下、好ましくは0.01ミクロン~1ミクロンが適当である。

前述の顔料を分散させるための結着剤としては、ポリビニルブタール、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、塩化ゴム、ポリビニルトルエン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、エチルセルロース、ポリビニルピリジン、ステレンー無水マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。

この様な結着剤が電荷発生層に占める割合は、電荷発生層の総重量の80重量%以下、好ましくは50重量%以下が望ましい。

本発明の電子写真感光体は、適当な支持体の上に中間層を設け、これを介して前述の電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成することができる。この中間層は、積層構造からなる感光層の帯電時において導電性支持体から感光層への自由電荷の注入を阻止するとともに、感光層を導電性支持体に対して一体的に接保持せしめる接着層としての作用を示す。この中間層は、酸化アルミニウムなどの金属酸化物あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フエノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性エチレン-アクリル酸共重合体、ニトロセルロース

ることができる。

顕像化するには従来用いられてきた種々の現像法を用いることができる。

本発明の電子写真感光体における別の具体例としては、例えば前述のヒドラゾン系化合物を電荷輸送物質として用い、これと絶縁性バインダー（バインダー自身がポリ-N-ビニルカルbazールの様な電荷輸送物質であつてもよい）からなる電荷輸送媒体中に前述の顔料を分散させたことからなる感光層を導電層の上に形成させたものであつてもよい。この際に用いる絶縁性バインダーと電荷輸送物質としては、例えば特公昭52-1667号、特開昭47-30328号、同47-18545号各公報などに開示されたものを用いることができる。

本発明の電子写真感光体に用いる支持体としては、導電性が付与されていれば良く、従来用いられているいずれのタイプの導電層であつてもさしつかえない。具体的には、アルミニウム、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、

などを用いることができる。この中間層または接着層の厚みは、0.1μm～5μm、好ましくは0.5～3μmが適当である。また、電荷発生層を電荷輸送層の上に設けた積層構造とすることもでき、この場合には適当な表面保護層を形成させることもできる。

また、電荷発生層より上層の電荷輸送層のキャリアー注入を均一にするために必要があれば電荷発生層の表面を研磨し鏡面仕上げをすることができる。

この様にして設けた電荷発生層上に電荷輸送層を設けることができる。

本発明に用いられるヒドラゾン系化合物は正孔輸送性であり、導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合、電荷輸送層表面を負に帯電する必要がある、帯電露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入されそのあと表面に通して負電荷を中和し表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じさせ

チタン、ニッケル、銅、亜鉛、ベラジウム、インジウム、錫、白金、金、ステンレス鋼、真ちゆうなどの金属シートあるいは金属を蒸着あるいはラミネートしたプラスチックシートなどを挙げることができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、従来の有機光導電性材料を用いた電子写真感光体に較べて、感度が著しく高感度となり、しかも繰り返し帯電および露光を10,000回以上実施した時でも明部電位の増加と暗部電位の低下を起こすことがない。

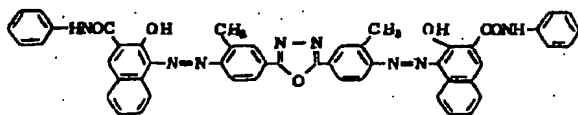
以下、本発明を実施例に従つて説明する。

実施例1

アルミ板上にカゼインのアシモニア水溶液(カゼイン1.2g、28%アシモニア水1g、水222cc)をマイヤーバーで塗布乾燥し、塗工

量 1.0 g/m² の接着層を形成した。

次に下記構造を有するジスアゾ顔料 5 g とブ



テラール樹脂（ブテラール化度 63 モル %）2 g をエタノール 95 ml に溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工し乾燥後の塗工量が 0.2 g/m² の電荷発生層を形成した。

次に前記ヒドラゾン化合物（H-1）5 g、ポリ-4,4'-ジオキシジフエニル-2,2'-プロパンカーボネート（粘度平均分子量 30,000）5 g をジクロルメタン 150 ml に溶かした液を電荷発生層上に塗布乾燥し塗工量が 1.0 g/m² の電荷輸送層を形成した。

この様にして作成した電子写真感光体を川口電機製静電複写紙試験装置 Model 8P-428 を用いてスタチック方式で $\ominus 5$ KV でコロナ帯電し、暗所で 10 秒間保持した後照度 5 lux で露

この様にして作成した電子写真感光体を実施例 1 と同様にして帯電特性を調べ、その結果を表 1 に示した。

表 1

実施例	化合物%	Vo (-V)	Rv (%)	E _{1/2} (lux·sec)
2	H-2	620	93	5.3
3	H-3	650	94	5.8
4	H-4	610	91	5.4
5	H-5	640	93	5.7
6	H-6	620	92	5.9
7	H-7	630	92	6.2
8	H-8	640	94	6.5
9	H-9	610	91	5.4
10	H-10	660	94	6.8

実施例 11

アルミ板上にセレン・テルル（テルル 10%）を真空蒸着し厚さ 0.8 μ の電荷発生層を形成した。

次に実施例 1 で用いた電荷輸送層と同じもの

特開昭 53-21746(9)
光し帯電特性を調べた。

初期電位 Vo(V)、暗所で 10 秒間の電位保持率を Rv(%）、半減減光量を E_{1/2}(lux·sec) とし本感光体の帯電特性を示す。

Vo : $\ominus 630$ V

Rv : 93 %

E_{1/2} : 5.1 lux·sec

実施例 2 ~ 10

厚さ 100 μ のアルミ板上に下記顔料を真空蒸着し厚さ 0.15 μ の電荷発生層を形成した。



次にポリエステル樹脂（バイロン 200、東洋紡績製）5 g と前記例示ヒドラゾン系化合物 5 g をジクロルメタン 150 ml に溶かした液を電荷発生層上に塗布乾燥し、塗工量が 1.1 g/m² の電荷輸送層を形成した。

を塗布乾燥し塗工量を 1.1 g/m² とした。

この様にして作成した電子写真感光板を実施例 1 と同様にして帯電特性を調べその結果を次に示す。

Vo : $\ominus 670$ V

Rv : 91 %

E_{1/2} : 3.2 lux·sec

実施例 12

実施例 1 で用いたヒドラゾン系化合物（H-1）5 g とポリ-N-ビニルカルbazol（分子量 30 万）5 g をジクロルメタン 150 ml に溶解した液に β-型銅フタロシアニン 1.0 g を添加し分散後、実施例 1 で用いたカゼイン層を設けたアルミ板のカゼイン層の上に塗布し、乾燥後の塗工量を 1.0 g/m² とした。

この様にして作成した感光体の帯電測定を実施例 1 と同様に行い、その結果を次に示す。但し帯電極性を \oplus とした。

Vo : $\oplus 550$ V

Rv : 88 %

$E_{1/2}$: 18.3 lux·sec

実施例 13

表面が清浄にされた0.2mm厚のモリブデン板(基板)をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定した。次に槽内を排気し約 5×10^{-8} torrの真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を150℃に安定させた。その後水素ガスとシランガス(水素ガスに対し15容量%)を槽内へ導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して0.5 torrに安定させた。次に誘導コイルに5 MHzの高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ30 Wの入力電力とした。上記条件で基板上にアモルフアスシリコン膜を生長させ膜厚が2μとなるまで同条件を保つた後グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし基板温度が100℃になるのを待つてから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を 10^{-8} torr以下にした後大気圧にもどし基板を取り出した。次いでこのアモルフ

特開昭58- 21746(10)

アスシリコン層の上に実施例1と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電露光実験装置に設置し $\ominus 6$ KVでコロナ帯電し直ちに光像を照射した。光像はタンダスタンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直ちに付荷電性の現像剤(トナーとキャリアーを含む)を感光体表面にカスケードすることによつて感光体表面に良好なトナー画像を得た。

特許出願人 キヤノン株式会社

コピア株式会社

代理人 弁理士 丸 島 儀 一